



TITLE:

非平衡熱力学の基本的問題(1998年度後期 基礎物理学研究所研究会「非平衡非定常ダイナミクスの解明-新しい化学反応論を目指して-」,研究会報告)

AUTHOR(S):

北原, 和夫

CITATION:

北原, 和夫. 非平衡熱力学の基本的問題(1998年度後期 基礎物理学研究所研究会「非平衡非定常ダイナミクスの解明-新しい化学反応論を目指して-」,研究会報告). 物性研究 1999, 73(1): 84-94

ISSUE DATE:

1999-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96721>

RIGHT:

非平衡熱力学の基本的問題

国際基督教大学・北原和夫

kazuo@icu.ac.jp

1 熱力学とは

熱力学は現象論であり、以下の三つを基礎として構築された論理体系である。微視的な詳細に依存しない robust な論理である。

- 保存則
エネルギー保存則が第一法則である。他に、流体方程式に拡張すれば、質量保存則、運動量保存則も満たさなければならない。
- 不可逆性
自発過程はエントロピー増大を伴う、ということからエントロピーを示量変数 $\mathbf{a} = (a_1, \dots)$ の関数とすると、 $f_i = \frac{\partial S}{\partial a_i}$ が熱力学的力となる。
- 示量性
エントロピーの示量性は

$$S(\lambda \mathbf{a}) = \lambda S(\mathbf{a})$$

と表される。これより、Gibbs-Duhem 関係式が導かれる。

平衡熱力学では、あるマクロな平衡状態 \mathbf{a} から変化してしばらくして新しい平衡状態 \mathbf{a}' に到達したときに、 $d\mathbf{a} = \mathbf{a}' - \mathbf{a}$ が小さいとして、エントロピーの変化 dS と $d\mathbf{a}$ との関係を

$$dS = \sum_i F_i da_i$$

と表すのである。

ところで、非平衡熱力学は、この変化の過程を問題とする。その際には局所平衡の仮定を導入する。全体としては平衡状態にはないが、時間空間の限られた領域では状態変化に対して上記の変化式が使えるとする。

自発的仮定がエントロピー増大を伴う、ということから、 F_i が小さい限りは、

$$\frac{da_i}{dt} = \sum_j L_{ij} F_j$$

とおいて良いであろう。そしてエントロピーが増大するためには、 L_{ij} は正値行列でなければならない。

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt} = \sum_{i,j} L_{ij} F_i F_j \geq 0$$

平衡状態ではマクロには $\mathbf{a} = 0$ となるが、実際には平衡状態の周りで揺らいでいる。この揺らぎを記述する方程式として

$$\frac{da_i}{dt} = \sum_j L_{ij} F_j + R_i(t)$$

という形を仮定する。ここで揺動力 $R_i(t)$ は統計的であり、その平均値は

$$\langle R_i(t) \rangle = 0$$

であるとする。また平衡状態においては平均的には、

$$\langle F_i \rangle = \int F_i e^{S/k} d\mathbf{a} = k \int \frac{\partial e^{S/k}}{\partial a_i} d\mathbf{a} = 0$$

であるから、平衡状態においては、 $\langle a_i \rangle = 0$ とおける。また、揺動力の分散については

$$\langle R_i(t) R_j(t') \rangle = 2D_{ij} \delta(t - t'), \quad \text{あるいは} \quad \int_0^\infty \langle R_i(t) R_j(t') \rangle d(t - t') = D_{ij}$$

が成り立つとし、さらに、 $R_i(t)$ をガウス過程とすると、確率分布関数に対して、Fokker-Planck 方程式

$$\frac{\partial P(\mathbf{a}, t)}{\partial t} = - \sum_{i,j} L_{ij} F_j P(\mathbf{a}, t) + \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial a_i \partial a_j} D_{ij} P(\mathbf{a}, t)$$

が導かれる。この方程式が定常解として平衡状態の分布関数 $P_{eq} = e^{S/k}$ をもつならば、

$$D_{ij} = k L_{ij}$$

が導かれる。これは揺動力の強さ D_{ij} と輸送係数 L_{ij} を結び付けるものであり、**揺動散逸定理**である。

このように、エントロピーを基にして非平衡熱力学を定式化すると、揺らぎも議論できて揺動散逸定理が自然に導かれる。

ところが、この論理を流体系に適用しようとする、困難に直面する。平衡状態のエントロピーには、物質の流れが取り入れられていない。しかしながら、粘性現象のように運動量の拡散という不可逆過程が確かにある。そして、現象論的には、粘性応力が速度勾配に比例する、と考えられている。線形応答の考えからすれば、速度勾配が力で、粘性応力が応答ということになる。それで、速度勾配を熱力学的力として、エントロピーから導けるようにしたい。ところが、エントロピーには、速度場が独立変数として入っていない。もし、この拡張ができれば、ランダウの揺動流体力学¹も導けることになる。

¹ L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon Press, 1959) Chap. 17

2 非平衡系への拡張

物質の流れがない場合、温度が異なる隣り合う二つの箱を考える。それぞれのエントロピー、内部エネルギーを S_1, U_1, S_2, U_2 とすると、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1}, \quad \frac{1}{T_2} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2}$$

いまエネルギー（熱）が $1 \rightarrow 2$ に移ったとする。移動前の全体のエントロピーは $S_1(U_1) + S_2(U_2)$ であり、移動後のエントロピーは $S_1(U_1 - \Delta U) + S_2(U_2 + \Delta U)$ であるから、全体としてエントロピーの増分は

$$[S_1(U_1 - \Delta U) + S_2(U_2 + \Delta U)] - [S_1(U_1) + S_2(U_2)] \simeq \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Delta U$$

である。 $\Delta U > 0$ ならば、 $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} > 0$ である。つまり、温度の逆数が増大する空間方向に熱が移動する、ということになる。要するに、熱は温度の高いところから低いところに向かって流れる、ということ、大袈裟に述べたものであるが、ここで重要なことは、エネルギーが保存量であるということである。保存量が移動するときには、示強パラメータが増大する方向に流れが生じる。よって、保存量の不可逆的輸送に対する力は示強パラメータの勾配である、ということが結論される。

次に、物質が流れる場合を考えてみると、内部エネルギーはもはや保存量ではなくなる。内部エネルギーと運動エネルギーを足しあわせた全エネルギーが保存量となる。外場を考えるときには、さらにポテンシャルエネルギーも加える。エントロピーを全エネルギーで表わせば、全エネルギーに対応する示強パラメータの空間勾配が熱力学的力となる。

以上の考察から次のことが明らかとなった。

- エントロピーの独立変数として、全エネルギーと運動量を導入する必要がある。
- 全エネルギーに対する示強パラメータの空間勾配が熱流を引き起こす力となるはずである。
- 運動量に対応する示強パラメータの勾配が粘性応力を引き起こす力となるはずである。

従って、次のような順序で非平衡熱力学を構成する。

1. 熱力学を局所的表現にする。つまり、示量変数の密度量を導入して、部分系の大きさが直接現れないようにする。
2. 内部エネルギー密度の代わりに全エネルギー密度を導入する。
3. エントロピー密度の微分を全エネルギー密度、運動量密度、質量密度等の微分によって表す形の Gibbs 関係式によって局所平衡の仮定とする。

話を簡単にするために、一成分系を扱う。平衡熱力学においては、エントロピー S は質量 M 、内部エネルギー U 、体積 V の関数である。そして、Gibbs 関係式は

$$TdS = dU + PdV - \mu dM$$

であり、GibbsDuhem 関係式は

$$TS = U + PV - \mu M, \quad SdT = VdP - Md\mu$$

である。示量変数を質量で割って単位質量あたりの量にする。

$$s = \frac{S}{M}, \quad u = \frac{U}{M}, \quad v = \frac{V}{M} = \frac{1}{\rho}$$

そうすると、

$$Ts = u + Pv - \mu, \quad sdT = vdP - d\mu$$

局所平衡の仮定とは、この関係式が部分系における状態変化に対して成り立つとすることである。

3 物質の流れ

流体は密度 $\rho = \frac{1}{v}$ 、速度 \mathbf{v} で記述される。運動エネルギー密度は $\frac{\rho}{2}|\mathbf{v}|^2$ であるから、全エネルギー密度は

$$\rho e = \rho u + \frac{\rho}{2}|\mathbf{v}|^2$$

である。これを GibbsDuhem 関係式

$$T\rho s = \rho u + P - \rho\mu, \quad \rho sdT = dP - \rho d\mu$$

に代入すると、

$$d(\rho s) = \frac{1}{T}d(\rho e) - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot d(\rho \mathbf{v}) - \frac{1}{T} \left(\mu - \frac{v^2}{2} \right) d\rho$$

が得られる。これが、拡張された Gibbs 関係式である。エントロピー密度の微分が保存量の密度の微分で書かれているので、その微係数（示強パラメータ）の空間勾配が熱力学的力ということになる。すなわち、 $\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$ はエネルギーの不可逆流（熱）を引き起こす力であり、 $\nabla \left(-\frac{\mathbf{v}}{T} \right)$ は運動量の不可逆流（粘性応力）を引き起こす力である。

実際にどのようなかを見てみよう。全エネルギーの保存則は

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \text{div}(\rho e \mathbf{v} + P \mathbf{v} + \mathbf{J}_e) = 0$$

と表される。ここで、 \mathbf{J}_e はエネルギーの不可逆な流れであって、以下のように書ける。

$$\mathbf{J}_e = \mathbf{Q} + \Pi : \mathbf{v} = \lambda \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \Pi : \mathbf{v}$$

上のエネルギー保存則は、内部エネルギー密度の変化に対する式に書き換えると、理解しやすい。

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u \mathbf{v} + \mathbf{Q}) = -P \text{div} \mathbf{v} - \Pi : \nabla \mathbf{v}$$

左辺の第二項は対流によって運ばれる内部エネルギーと熱流を表す。右辺の第一項は体積膨張によってする仕事、第二項は粘性によって対流の運動エネルギーが内部エネルギーに変換される過程を表す。

また運動量保存則は

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + P \mathbf{1} + \boldsymbol{\Pi}) = 0$$

と表される。

$$\Pi_{\alpha\beta} = \mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta} \left(-\frac{\partial}{\partial x_\gamma} \left(\frac{v_\delta}{T} \right) \right) + \mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \left(\frac{1}{T} \right)$$

と表すと、粘性応力は二つの熱力学的力、 $\nabla \left(-\frac{\mathbf{v}}{T} \right)$ と、 $\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$ の結合で表せる。通常のニュートン流体の式に合わせるには、

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma} = \mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta} v_\delta$$

とおけばよい。そうすると、

$$\Pi_{\alpha\beta} = -\frac{\mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta}}{T} \frac{\partial v_\delta}{\partial x_\gamma}$$

となる。つまり、粘性応力は速度勾配の線形の形になる。

同様にエネルギーの不可逆流 \mathbf{J}_e も二つの力の線形結合となる。空間方向の成分で書くと、

$$J_{e\alpha} = \mathcal{L}_{\alpha,\gamma\delta} \left(-\frac{\partial}{\partial x_\gamma} \left(\frac{v_\delta}{T} \right) \right) + \mathcal{L}_{\alpha,\gamma} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \left(\frac{1}{T} \right)$$

ここで

$$\mathcal{L}_{\alpha,\gamma\delta} = \mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta} v_\beta, \quad \mathcal{L}_{\alpha,\gamma} = \lambda \delta_{\alpha\gamma} + \mathcal{L}_{\alpha,\gamma\delta} v_\delta$$

とおく。こうすると、通常現象論の流体方程式が得られる。さらに、輸送係数について、 $\mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ 、 $\mathcal{L}_{\alpha,\gamma\delta}$ 、 $\mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma}$ 、 $\mathcal{L}_{\alpha,\gamma}$ 等は \mathbf{v} をパラメータとして含み、

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\mathbf{v}) = \mathcal{L}_{\gamma\delta,\alpha\beta}(-\mathbf{v})$$

$$\mathcal{L}_{\alpha,\gamma\delta}(\mathbf{v}) = -\mathcal{L}_{\gamma\delta,\alpha}(-\mathbf{v})$$

$$\mathcal{L}_{\alpha,\gamma}(\mathbf{v}) = \mathcal{L}_{\gamma,\alpha}(-\mathbf{v})$$

という相反定理が成り立つ。一番目は運動量に対する力と運動量の不可逆流を結び付けるもので、共に時間反転に対して逆符号の対称性をもつから、輸送係数のパラメータである流速 \mathbf{v} （流速は時間反転で負符号の対称性をもつ）を逆転させるだけでよい。三番目も同じで、時間反転に対して同じ正符号の対称性をもつ量であるから、やはり輸送係数のパラメータである流速を逆符号にする。二番目は時間反転対称性が逆符号であるエネルギーと運動量を結び付けるものであるから、パラメータである流速の符号を逆転させるとともに輸送係数の符号も逆転させることになる。

以上は不可逆部分に関する考察であったが、可逆部分は下記の通りである。

$$\left(\frac{\partial(\rho e)}{\partial t}\right)_{rev} = -\text{div}(\rho e \mathbf{v} + P \mathbf{v})$$

$$\left(\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t}\right)_{rev} = -\text{div}(\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + P \mathbf{1})$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{rev} = -\text{div}(\rho \mathbf{v})$$

このとき、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{rev} &= \int d^3 \mathbf{r} \left[\frac{\partial(\rho s)}{\partial(\rho e)} \left(\frac{\partial(\rho e)}{\partial t}\right)_{rev} + \frac{\partial(\rho s)}{\partial(\rho \mathbf{v})} \cdot \left(\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t}\right)_{rev} + \frac{\partial(\rho s)}{\partial \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{rev} \right] \\ &= - \int d^3 \mathbf{r} \left[\frac{1}{T} \text{div}(\rho e \mathbf{v} + P \mathbf{v}) - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot \text{div}(\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + P \mathbf{1}) - \frac{1}{T} \left(\mu - \frac{|\mathbf{v}|^2}{2} \right) \text{div}(\rho \mathbf{v}) \right] \\ &= - \int d^3 \text{div}(\rho s \mathbf{v}) = 0 \end{aligned}$$

が証明できる。

一般に、

$$d(\rho s) = \sum_i F_i da_i$$

のときに、流体方程式が

$$\frac{da_i}{dt} = \sum_j M_{ij} F_j + \sum_j L_{ij} F_j$$

という形に表すことが可能である。右辺の第一項は可逆部分を表し、 $M_{ij} = -M_{ji}$ という反対称行列が現れる。

4 揺らぎ

熱力学をエントロピーを基にして定式化したために、揺動散逸定理が自然に出てくる。平衡状態における揺らぎは次の式で記述されることになる。

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \text{div}(\rho e \mathbf{v} + P \mathbf{v} + \mathbf{J}_e) = R_e(t) \\ \frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + P \mathbf{1} + \Pi) = \mathbf{R}_v(t) \end{cases}$$

ところがエネルギーと運動量の保存則は揺らぎのレベルでも厳密に成り立っているべきものであるから、

$$\begin{cases} R_e(t) = -\text{div} \mathbf{j}_e(t) \\ \mathbf{R}_v(t) = -\nabla : \mathbf{T}(t) \end{cases}$$

と表されるべきものである。すなわち、 $\mathbf{j}_e(t)$ は揺動熱流とでも呼ぶべきものである。また、 $\mathbf{T}(t)$ は揺動応力と呼ぶべきものである。揺動散逸定理より、統計的性質は

$$\langle (j_e)_\alpha(\mathbf{r}, t) (j_e)_\gamma(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k\mathcal{L}_{\alpha\gamma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$$

$$\langle (j_e)_\alpha(\mathbf{r}, t) T_{\gamma\delta}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k\mathcal{L}_{\alpha\gamma\delta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$$

$$\langle T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) T_{\gamma\delta}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k\mathcal{L}_{\alpha\beta\gamma\delta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$$

あるいは時間積分で書くと、

$$\int_0^\infty d(t - t') \langle (j_e)_\alpha(\mathbf{r}, t) (j_e)_\gamma(\mathbf{r}', t') \rangle = k\mathcal{L}_{\alpha\gamma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

$$\int_0^\infty d(t - t') \langle (j_e)_\alpha(\mathbf{r}, t) T_{\gamma\delta}(\mathbf{r}', t') \rangle = k\mathcal{L}_{\alpha\gamma\delta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

$$\int_0^\infty d(t - t') \langle T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) T_{\gamma\delta}(\mathbf{r}', t') \rangle = k\mathcal{L}_{\alpha\beta\gamma\delta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

と表される。

5 多成分系への拡張

多成分系²とは、いくつか種類の異なる物質の混合物である。各成分が密度 ρ_k 、流速 \mathbf{v}_k を持つものとする。そうすると流体全体としての密度は

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$$

で定義される。また中心速度 \mathbf{v} は

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k$$

で定義される。そうすると全エネルギー密度³は

$$\rho e = \rho u + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \rho_k |\mathbf{v}_k|^2 = \rho u + \frac{1}{2} \rho_k |\mathbf{v}|^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \rho_k |\mathbf{w}_k|^2$$

² 多成分系の流体力学の可能性については、S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics* (Dover, 1984) の第三章で示唆されている。K. Miyazaki, K. Kitahara and D. Bedeaux, *Physica A* **230** (1996) 600.

³ 拡散の運動エネルギーの意味については、I. Prigogine, *Etude Thermodynamique des Phenomene Irréversibles* (Dunod, 1947) で詳しく議論されている。

これを GibbsDuhem 式にいれと、以下のような新しい Gibbs 関係式が得られる。

$$d(\rho s) = \frac{1}{T}d(\rho e) - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot d(\rho \mathbf{v}) - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left(\mu_k - \frac{|\mathbf{v}|^2}{2} - \frac{|\mathbf{w}_k|^2}{2} \right) d\rho_k - \sum_{k=1}^n \frac{\mathbf{w}_k}{T} \cdot d\mathbf{J}_k$$

右辺に拡散流も独立変数として現れている。ところが拡散流は保存量ではなく、成分間の相互摩擦で減衰する。その項は

$$\left(\frac{\partial \mathbf{J}_k}{\partial t} \right)_{irr} = - \sum_{k'} L_{kk'} \frac{\mathbf{w}_{k'}}{T} + \dots$$

となる。

一般に拡散流に対する運動方程式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{J}_k}{\partial t} = & -(\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{J}_k - (\mathbf{J}_k \cdot \nabla) \mathbf{v} \\ & - \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{w}_k) + c_k \sum_{k'=1}^n \nabla \cdot (\rho_{k'} \mathbf{w}_{k'} \mathbf{w}_{k'}) \\ & - \rho_k T \left[\nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - c_k \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k'} c_{k'} \left(\nabla \left(\frac{\mu_{k'}}{T} \right) - h_{k'} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right) \right] \\ & + \left(\frac{\partial \mathbf{J}_k}{\partial t} \right)_{irr} \end{aligned}$$

例えば、対流がなく、温度が一様で一定、 \mathbf{w}_k の二次の項は無視することになると以下の簡単な式になる。

$$\frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial t} = -\rho_1 \nabla \mu_1 - \gamma \mathbf{J}_1$$

さらに希薄の場合、理想混合物の理論が使える。

$$\mu_1 = \frac{kT}{m_1} \ln \rho_1 + \dots$$

を用いると、

$$\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \frac{kT}{m_1} \nabla^2 \rho_1$$

が得られる。 $t\gamma \gg 1$ のときは拡散方程式になり、 $t\gamma < 1$ のときは波動方程式になる。

6 反応とスモルコフスキ方程式概念上の問題

化学反応速度を評価する際に、ポテンシャル場の中の拡散として扱う。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \nabla \cdot \left(\nabla P + P \frac{\nabla \phi}{kT} \right)$$

反応半径に達すると、反応して消滅する、ということを確率分布 $P(\mathbf{r}, t)$ に関する境界条件 $P(|\mathbf{r}| = R, t) = 0$ とする。そして、反応半径に突入する確率の流れで反応確率を評価する。

実際には、反応すると、反応中心の分子は不活性となるので系から消える。反応する前は反応していないのだからそこで反応分子の存在確率を 0 とする理由はない。ここが分かりにくいところである。反応前も反応後も、反応分子はただ溶媒中を拡散しているだけで、反応半径のところで確率が 0 となっているわけではない。

反応分子も、反応中心もたくさんある場合は、反応中心の領域で、反応分子の分布が少なくなる、ということはある。しかし、一個の反応分子と一個の反応中心を考えるとときには、スモルコフスキ方程式に現れている確率分布を実際の反応分子の存在確率と解釈することはできない。

実際、クラマース⁴ の反応理論では、次のように考えて反応速度を求めている。まず、平衡状態では反応物状態と生成物状態との間で詳細釣り合いが成り立っている。つまり、反応物状態から生成物状態への遷移と逆の遷移が釣り合っていて、マクロには静止した平衡状態となっている。反応物状態から生成物状態への遷移確率を計算するには、生成物状態の確率を人為的に 0 とおいて、逆の遷移の流れを起さないようにして、スモルコフスキ方程式の定常解を求める。したがって、境界条件は計算の便宜上のものであって、実態ではない。

この概念上の不自然さを回避するためには Onsager-Tachiya⁵ の方法が理解しやすい。スモルコフスキ方程式の基本解、すなわち、初期に位置 \mathbf{r}_0 にいた反応分子が時刻 t に位置 \mathbf{r} に存在する確率を $f(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0)$ とする。また、初期に位置 \mathbf{r}_0 にいた反応分子が時間無限大で遠方に去ってしまう逃散確率を $\Phi(\mathbf{r}_0)$ と表すと、

$$\Phi(\mathbf{r}_0) = \int d^3\mathbf{r} \Phi(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0)$$

となる。この両辺を時間微分してから右辺については、位置について部分積分をすると、

$$\nabla^2 \Phi - \frac{\nabla \phi}{kT} \cdot \nabla \Phi = 0$$

が得られる。簡単化のために球対称性を仮定して、 Φ は半径 $r = |\mathbf{r}|$ のみの関数であるとする。また、ポテンシャルとしては、クーロン相互作用とする。

$$\phi = -\frac{e^2}{\epsilon r}$$

境界条件としては、最初から無限遠方にあれば必ず逃散できるから $\Phi(\infty) = 1$ であり、反応半径においては逃げられないから $\Phi(R) = 0$ となる。こうして、

$$\Phi(r) = \frac{e^{-r_c/r} - e^{-r_c/R}}{1 - e^{-r_c/R}}$$

⁴ H. Kramers, *Physica* 7 (1940) 284; Kramers 理論の最近までの進展についての概説として、P. Hänggi, P. Talkner and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* 62 (1990) 251.

⁵ L. Onsager, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 599; *Phys. Rev.* 15 (1938) 554; M. Tachiya, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 238.

が得られる。ここで r_c は Onsager 半径と呼ばれるもので、クーロン相互作用と熱運動のエネルギーとが同程度になる半径である。これより、反応確率は $1 - \Phi(r)$ で与えられる。以下の極限の場合が興味深い。

- 相互作用がない場合（単純な拡散）
 $r_c \rightarrow 0$ とすると、 $\Phi(r) \rightarrow 1 - \frac{R}{r}$ となる。
- 反応半径が小さいとき
 $R \rightarrow 0$ では $\Phi(r) \rightarrow e^{-r_c/r}$ となる。

7 拡張された不可逆熱力学

Onsager⁶ はエントロピーが示量変数 $\mathbf{a} = (a_1, \dots)$ だけでなく、その時間微分 $\dot{\mathbf{a}} = (\dot{a}_1, \dots)$ にも依存する場合に、第二法則が拡張できることを示した。ただし、以下で見るように、平衡状態の近傍に限定される。エントロピーが平衡状態の近傍で二次式に表されるとする。

$$S(\mathbf{a}, \dot{\mathbf{a}}) = S_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} s_{ij} a_i a_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j} m_{ij} \dot{a}_i \dot{a}_j$$

熱力学的力を

$$F_i = \frac{\partial S}{\partial a_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial S}{\partial \dot{a}_i} = - \sum_j s_{ij} a_j - \sum_j m_{ij} \dot{a}_j$$

線形応答を

$$\dot{a}_i = \sum_j L_{ij} F_j$$

とすると、エントロピー生成速度は

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial a_i} \dot{a}_i + \sum_i \frac{\partial S}{\partial \dot{a}_i} \ddot{a}_i = \sum_{i,j} L_{ij} F_i F_j \geq 0$$

となる。

例：熱伝導

エントロピー密度 ρs が内部エネルギー密度 ρu と熱流 \mathbf{Q} の関数であるとする。そして、以下のような微分式を仮定する。

$$d(\rho s) = \frac{1}{T} d(\rho u) - \frac{\tau}{\lambda} \mathbf{Q} \cdot d\mathbf{Q}$$

すなわち、

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial(\rho u)} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial(\rho s)}{\partial \mathbf{Q}} = -\frac{\tau}{\lambda} \mathbf{Q}$$

⁶ S. Machlup and L. Onsager, *Phys. Rev.* **91** (1953) 1512; J. Casas-Vázquez, D. Jou and G. Lebon (Eds.), *Recent Developments in Non-equilibrium Thermodynamics* (Springer, 1984); D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics* (Springer, 1996)

であるとする。そうすると、熱流に対する熱力学的力はベクトル量であって

$$\mathbf{F} = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\tau}{\lambda} \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t}$$

となり、不可逆過程は熱伝導率 λ を用いて

$$\mathbf{Q} = \lambda \mathbf{F} = \lambda \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \tau \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t}$$

一方エネルギー保存則は

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div} \mathbf{Q} = 0$$

であるが、

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = C_v \frac{\partial T}{\partial t}$$

及び

$$\lambda \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{\lambda}{T^2} \nabla T = -\kappa \nabla T$$

より、温度 T に対して

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T + \tau C_v \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = 0$$

が得られる。これは、

$$\tau \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} = -(\mathbf{Q} + \kappa \nabla T)$$

とも表せる。よって、次のことが言える。

- $t \gg \tau$ のとき、 $\mathbf{Q} + \kappa \nabla T = 0$ となり、通常の熱伝導方程式となる。熱拡散係数を $D = \kappa/C_v$ と表すと、原点の冷却の仕方は

$$T(\mathbf{0}, t) = \left(\frac{1}{4\pi D t} \right)^{3/2}$$

となる。

- $t \ll \tau$ のとき、 $\kappa \nabla^2 T = \tau C_v \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$ という波動方程式になる。伝播速度を $c = \sqrt{\kappa/\tau C_v}$ と表すと、

$$T(\mathbf{0}, t) = T(\mathbf{0}, 0) + \frac{c^2 t^2}{2} (\nabla^2 T)(\mathbf{0}, 0) + \dots$$

となる。初期には t^2 依存性を示す。